

лозы оказывается положительным (хотя и ослабленным) во всем изученном временном интервале.

В заключение отметим, что азотнокислая "мерсеризация" именно микрокристаллической формы древесной целлюлозы приводит к наиболее ощущаемому эффекту возрастания сорбционной активности. Представление об изменении этого показателя дает сопоставление кинетических кривых сорбции конго-красного промышленной МКЦ марки "LT" (Lachema) и продуктом ее 3-часовой "мерсеризации" при 20°C (рис.6). Исходная МКЦ выбрана из разряда хороших сорбентов, поскольку предназначена для тонкослойной хроматографии. После обработки HNO_3 ее промывали водой, ацетоном, высушивали при 60°C и подвергали легкому растиранию в ступке, обеспечивающему исходную степень дисперсности. Как видно из рис.6, величина предельной адсорбции красителя "мерсеризованным" образцом по сравнению с исходным увеличивается на ~60%, а сорбционно-десорбционное равновесие достигается в ~4 раза быстрее.

1. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. 3-е изд. М., 1970. С.149.
2. Knecht E. // Ber. 1904. B.37. S.549.
3. Andress R. K. // Z.Phys.Chem. 1928. B.136. S.279.
4. Герт Е.В. // Успехи химии. 1997. Т.66. №1. С.78.
5. Герт Е.В., Шишонов М.В., Капуцкий Ф.Н., Зубец О.В. А.с. 1432062 СССР // Б.И. 1988. №39. С.78.
6. Шишонов М.В., Герт Е.В., Капуцкий Ф.Н., Зубец О.В. А.с. 1481234 СССР // Там же. 1989. №19. С.102.
7. Шишонов М.В., Герт Е.В., Зубец О.В. и др. А.с. 1810353 СССР // Там же. 1993. №15. С.52.
8. Gert E.V. // Cellulose. 1996. Vol.3. №4. P.217.
9. Шишонов М.В., Герт Е.В., Филанчук Т.И. и др. // Журн. прикл. химии. 1987. Т.60. №5. С.1153.
10. Иоелович М.Я. Веверис Г.П. Химия делигнификации и целлюлозы. Рига, 1991. С.114.
11. Иоелович М.Я. Химия делигнификации и целлюлозы. Рига, 1991. С.62.
12. Иоелович М.Я. Веверис Г.П. // Химия древесины. 1983. №2. С.10.
13. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.:Л., 1962.
14. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973.
15. Fahmy Y., Mobarak F. // Sven. Pappererstidning. 1971. Vol.74. P.2.
16. Иоелович М.Я. // Хим. волокна. 1992. №6. С.46.
17. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н.Байклза и Л.Сегала. М., 1974. Т.1.
18. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976.
19. Battista O.A. Microcrystal polymer science. New York, 1975.
20. Иоелович М.Я. Веверис Г.П. // Химия древесины. 1985. №6. С.30.
21. Nelson M.L., O'Connor R.T. // J.Appl. Polym. Sci. 1964. Vol.8. P.1311.
22. Gert E.V., Shishonok M.V. Torgashov V.I., Kaputskii F.N. // J.Polym.Sci., Part C. Polym Letters. 1990. Vol.28. P.163.

Поступила в редакцию 29.01.98.

УДК 541.182.024-546.289

В.В.СВИРИДОВ, Г.П.ШЕВЧЕНКО, Л.Т.ПОТАПЕНКО, Т.П.КАПАТАЕВА, Ю.В.БОКШИЦ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СООСАЖДЕНИЯ ГЕРМАНИЯ С НИКЕЛЕМ КОМПЛЕКСАМИ Ti(III) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

It has been studied the process of co-deposition of germanium with nickel by Ti(III) complexes in water solution. It has been found the possibility to produce of the nickel germanid (Ni_3Ge) at low temperature.

Наряду с широким использованием германия в современной полупроводниковой технике перспективными для широкого практического применения являются и его сплавы, отличающиеся особыми свойствами. Большинство из них имеют высокие температуры плавления, металлическую проводимость, для некоторых характерны высокие температуры перехода в сверхпроводящее

состояние. Получают германиды в основном спеканием или сплавлением элементов при температурах около 1000°C и выше, а также электролизом расплавов [1].

Процессы химического и электрохимического восстановления германия изучены мало, что связано с трудностью протекания этих процессов и невысоким выходом продукта. Термодинамически возможно восстановление германия такими восстановителями, как борогидрид и гипофосфит натрия. Однако в результате взаимодействия NaBH_4 с Ge(IV) последний восстанавливается до моногермана [2]. Имеются данные о том, что высокодисперсные порошки германия образуются из этиленгликолевых растворов GeCl_4 восстановлением их гипофосфитом натрия при 120–150°C, но с условием предварительного проведения электрохимического восстановления GeCl_4 до Ge(II) [3].

Гораздо легче, чем германий, при электролизе водных растворов выделяются его сплавы с некоторыми металлами (Cu , Ni , Co , и др.) [4,5]. Имеются также данные о получении пленок Ni-Ge-P с содержанием германия до 28 ат.% при химическом восстановлении Ge(IV) гипофосфитом натрия [6].

Ранее [7] нами была установлена возможность совместного осаждения германия с никелем при использовании в качестве восстановителя комплексов Ti(III) , причем формирующиеся порошки состоят из ультрадисперсных частиц (размером 5–50 нм). Показано, что в отсутствие никеля германий в тех же условиях не восстанавливается. Осаждение Ni-Ge комплексами Ti(III) протекает в щелочной среде в интервале pH 8,5–9,5 в присутствии лигандов ацидного типа (цитрат, тартрат, оксалат). Необходимым условием процесса является наличие в растворе аммиака.

В настоящей статье представлены результаты дальнейшего исследования процесса соосаждения никеля с германием в водном растворе при использовании комплексов Ti(III) , в частности влияния состава раствора на состав, структуру и морфологию формирующихся порошков, а также возможности использования этого процесса для получения германидов никеля низкотемпературным способом.

Материал и методика

Для соосаждения германия с никелем отдельно готовили две составляющие: раствор, содержащий TiCl_3 и цитрат-ионы, и раствор восстанавливаемых ионов Ni(II) и Ge(IV) , содержащий в качестве лигандов аммиак и маннит. Растворы быстро сливали при перемешивании, соосаждение проводили при pH 9,5. Исходными веществами для приготовления раствора восстанавливаемых ионов служили сульфат никеля марки ч.д.а. и реактивный гексагональный оксид германия(IV) марки ч.д.а.

В процессе эксперимента варьировали соотношение основных компонентов (никеля и германия) с целью изучения его влияния на состав и морфологию получаемых осадков. В табл.1 представлены составы растворов осаждения.

Таблица 1

Концентрации компонентов в растворах осаждения

Молярное соотношение Ge-Ni	Концентрация компонентов, моль/л					
	Ge(IV)	Ni(II)	Маннит	NH_3	TiCl_3	Na_2Cit
1:1	0,02	0,02	0,02	0,6	0,12	0,12
2:1	0,024	0,012	0,024	0,6	0,12	
3:1	0,0255	0,0085	0,0255	0,6	0,12	
4:1	0,0255	0,0064	0,0255	0,6	0,12	

Содержание германия в осадке определяли с помощью атомного эмиссионного спектрального анализа на кварцевом спектрографе ИСП-28 с источником возбуждения спектров ИВС-28. Ошибка определений составляла $\pm 2\%$.

Размеры и форму частиц осадка определяли методом электронной микроскопии на приборе ЭМ-125 К. Рентгенографические исследования фазового

состава формирующихся порошков проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием излучения Co-K_α . Параметры кубической решетки определяли с точностью до $0,005\text{\AA}$.

Результаты и их обсуждение

Проведенное исследование показало, что независимо от состава растворов при комнатной температуре реакция осаждения начинается практически сразу и сопровождается выделением водорода за счет реакции восстановления воды комплексами Ti(III) , катализируемой образующимися частицами. Твердый продукт представляет собой мелкодисперсный черный порошок.

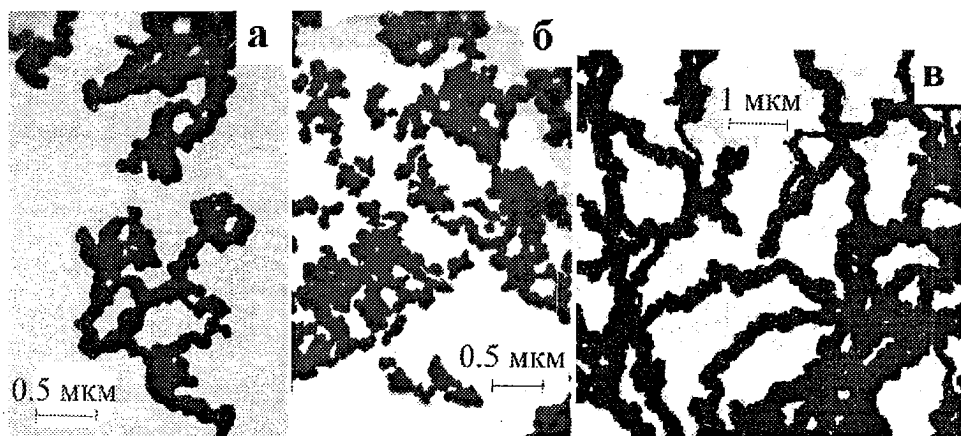
Таблица 2
Влияние мольного соотношения Ge:Ni в растворе на выход и состав твердой фазы

Мольное соотношение Ge:Ni в растворе	Общий выход, %	Содержание Ge в порошке, ат. %	Содержание Ni в порошке, ат. %
1:1	50	8	92
2:1	42	11	89
3:1	35	17	83
4:1	20	23	77

Установлено, что общий выход продукта зависит от соотношения Ge:Ni в растворе и уменьшается с увеличением этого соотношения в пределах от 1:1 до 4:1 с 50% до 20% (табл.2). Отметим, что при сопоставимых условиях осаждения никеля (без германия) комплексами Ti(III) выход восстановления по металлу составляет 80–85% (из-за расходования Ti(III) на восстановление воды) [8], что значительно выше по сравнению с выходом соосаждаемых металлов Ni-Ge . В то же время присутствие никеля стимулирует восстановление Ge(IV) до Ge(0) , так как в аналогичных условиях индивидуальный германий без никеля не осаждается.

Независимо от мольного соотношения Ge:Ni в растворе формируются осадки со значительно большим содержанием никеля, чем в растворах осаждения (табл.2). С увеличением соотношения Ge:Ni в пределах от 1:1 до 4:1 содержание германия в осаждаемых порошках увеличивается от 8 до 23 ат. %.

По данным электронно-микроскопического исследования (рисунок), формирующиеся порошки состоят из частиц округлой формы размером 10–50 нм, образующих вытянутые агрегаты, небольшие цепочки, длина которых уменьшается от 0,7 до 0,24 мкм с увеличением содержания германия в порошке. Наряду с короткими цепочками при соотношениях $\text{Ge:Ni} = 2:1, 3:1$ и $4:1$ встречаются и отдельные частицы. Таким образом, соосаждение диамагнитного германия с никелем препятствует образованию длинных цепочечных структур, характерных для чистого никеля [8]. Диаметр цепочек практически не зависит от состава осадка.



ЭМ снимки порошков, полученных из растворов различного состава:

а) $\text{Ge:Ni}=1:1$; б) $\text{Ge:Ni}=3:1$; в) Ni (без германия)

По данным рентгенографического исследования, Ni-Ge -порошки представляют собой плохо закристаллизованные твердые растворы на основе $\alpha\text{-Ni}$.

Дифракционные пики, характерные для никеля, несколько смещены в сторону меньших углов, уширены и мало интенсивны. Параметры решетки, рассчитанные по положению дифракционных пиков, увеличены по сравнению с чистым никелем (по данным литературы $a_{Ni}=3,524\text{\AA}$ [1]), причем с увеличением количества германия в сплаве растет и величина a (табл.3). С учетом соотношения атомных радиусов никеля и германия ($r_{Ge}=0,139\text{ нм}$, $r_{Ni}=0,12\text{ нм}$) можно предположить образование твердого раствора замещения германия в решетке никеля.

Прогрев исходных образцов в течение 2 ч при 400°C в инертной атмосфере (на воздухе этот процесс сопровождается окислением продуктов реакции) приводит как к совершенствованию кристаллической решетки твердого раствора, что сопровождается ростом интенсивности пиков и уменьшением их ширины, так и к формированию новой кристаллической фазы германида никеля – Ni_3Ge (табл.4).

Таблица 3

**Значения параметров решеток Ge-Ni
в зависимости от количества в нем германия**

Молярное соотношение Ge/Ni в растворе	Содержание Ge в порошке, ат. %	Идентификация	Параметры решетки a , Å
1:1	8	твердый раствор	3,538
2:1	11	твердый раствор	3,545
3:1	17	твердый раствор	3,550
4:1	23	твердый раствор	3,559

Таблица 4

Влияние прогрева на структуру Ge-Ni

Молярное соотношение Ge/Ni в растворе	Содержание Ge в порошке, ат. %	Идентификация	Параметры решетки a , Å
1:1	8	твердый раствор	3,538
2:1	11	Ni_3Ge ,	3,566
		твердый раствор	3,543
3:1	17	Ni_3Ge ,	3,565
		твердый раствор	3,543
4:1	23	Ni_3Ge	3,567

Образец с содержанием германия около 8 ат.% после прогрева представляет собой твердый раствор на основе никеля с тем же параметром решетки, что и непрогретый. При прогреве образцов, содержащих 10–17 ат.% германия, наблюдается расщепление дифракционных пиков твердого раствора, что свидетельствует об изменении фазового состава образцов. Рентгенографически установлено, что при 400°C выделяется фаза Ni_3Ge с параметром решетки $a=3,566\text{\AA}$, что согласуется с имеющимися в литературе данными [1,9]. Вторая фаза представляет собой твердый раствор германия в никеле с уменьшенным содержанием германия по сравнению с непрогретым продуктом. Параметр решетки этого твердого раствора немного ниже, чем непрогретого ($a=3,543\text{\AA}$). При дальнейшем увеличении содержания германия в образце (23–25 ат.%) и его прогревании четко наблюдается формирование однофазной системы Ni_3Ge .

Таким образом, полученные в работе результаты свидетельствуют о возможности совместного осаждения германия с никелем комплексами $Ti(III)$. Количество соосаждаемого германия в зависимости от состава раствора изменяется в пределах от 8 до 25 ат.%, при этом образуются высокодисперсные порошки, представляющие собой твердый раствор германия в никеле. Прогрев исходных образцов в инертной атмосфере при 400°C сопровождается формированием новой кристаллической фазы германида никеля – Ni_3Ge , что, на наш взгляд, делает перспективным использование данной реакции в качестве низкотемпературного способа получения различных германидов.

1. Самсонов Г.В., Бондарев В.Н. Германиды. М., 1968. С.206.
2. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия. М., 1985. С.76.
3. Каданер Л.И., Шахова И.К. // Электрохимия. 1986. Т.22. №8. С.1105.
4. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия М., 1967. С.283.
5. Калугин В.Д. Физико-химические и электрохимические закономерности формирования слоев сверхпроводников из металлов, металлических и металлоксидных соединений: Автореф. ... д-ра хим. наук. Харьков, 1994.
6. O'Sullivan E.J.M., Marino J.R., Schrott A.G. et al. // Yorktown Heights. New York, 1994. 10598.
7. Shevchenko G.P., Potapenko L.T., Sviridov V.V. // Physics. Chemistry and Application of Nanostructures. Proc. of NANOMEETING-95. Minsk. May 15–19. 1995. P.194.
8. Sviridov V.V., Shevchenko G.P., Susha A.S., Diab N.A. // J. Phys. Chem. 1996. Vol.100. P.19632.
9. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. М., 1979. С.109.

Поступила в редакцию 29.01'98.

УДК 541.18.05

Г.П.ШЕВЧЕНКО, З.М.АФАНАСЬЕВА, В.В.СВИРИДОВ, Н.В.ЛОГИНОВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЕЙ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ХРОМАТА СВИНЦА

The possibility of using aqueous sols of hydrous metal oxides (Al_2O_3 , In_2O_3 , Y_2O_3) as matrices to produce ultrafine PbCrO_4 particles is shown. The influence of chemical nature of the matrix on the morphology and size of PbCrO_4 particles formed therein and on the optical properties of the pigment was investigated using TEM, X-ray and electron diffraction and optical spectroscopy methods.

Синтез неорганических веществ в ультрадисперсном состоянии является в настоящее время одной из актуальных проблем химии материалов. Ранее в работах [1,2], посвященных получению ультрадисперсного PbCrO_4 (<100 нм), одного из широко используемых пигментов, в присутствии высокомолекулярных ПАВ (ПВС и желатины) установлена зависимость его оптических характеристик от размеров частиц в интервале 20–200 нм.

В данной работе представлены результаты исследования возможностей использования водных золей гидратированных оксидов металлов в качестве матрицы для синтеза ультрадисперсного PbCrO_4 . Применение таких матриц может оказаться полезным и для повышения светостойкости красок на основе PbCrO_4 . Заметим, что в современной препаративной химии ультрадисперсных веществ в качестве матрицы обычно используются гели или ксерогели оксидов металлов, т.е. системы, в которых частицы гидратированных оксидов находятся не в свобододисперсном, а в связнодисперсном состоянии [3–6]. Однако уже давно известна способность некоторых золей гидратированных оксидов ($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) стабилизировать малые частицы металлов, выступая одновременно и матрицей для их получения [7]. Привлекательными характеристиками золей гидратированных оксидов как матрицы являются их монодисперсность, высокая концентрация дисперсной фазы и устойчивость.

Материал и методика

Синтез PbCrO_4 проводили осаждением из растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и K_2CrO_4 марки "х.ч." концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, распределенных в 2%-ном золе соответствующего гидратированного оксида в объемном соотношении 1:1. Раствор соли свинца быстро добавляли к раствору хромата калия при интенсивном перемешивании. В качестве матрицы использовали золи гидратированных оксидов Al_2O_3 , Y_2O_3 и In_2O_3 , которые получали золь-гель методом.

Гидратированные оксиды алюминия и индия осаждали аммиаком из их азотнокислых солей, а иттрия – раствором КОН из сульфата иттрия, pH осаждения – 7,0. Полученные осадки тщательно промывали водой до начала пептизации и переводили в золь с помощью HNO_3 и последующей УЗ-